

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-233501

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>C 01 B 3/22  
3/32

識別記号

A  
A

庁内整理番号

8518-4G  
8518-4G

⑭ 公開 平成2年(1990)9月17日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 メタノール改質触媒化反応管の製造方法

⑯ 特 願 平1-52071

⑰ 出 願 平1(1989)3月6日

⑱ 発 明 者 森 賀 卓 也 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内  
⑲ 発 明 者 今 井 哲 也 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内  
⑳ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号  
㉑ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

メタノール改質触媒化反応管の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

溶融したアルミニウム、銅を主成分とする合金に、この合金よりも高い融点を有する金属よりなる反応管を浸漬することにより該反応管に前記合金を担持させた後、これをアルカリ水溶液に浸漬して担持合金の表面からアルミニウムを溶出することを特徴とするメタノール改質触媒化反応管の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、メタノール改質触媒化した反応管の製造方法に関し、更に詳しくはメタノール又はメタノールと水の混合物から水素含有ガスに改質する触媒化した反応管の製造方法に関するものである。

## 〔従来の技術〕

従来のメタノールを改質する触媒としては、

アルミナなどの担体に白金などの白金族元素又は銅、ニッケル、クロム、亜鉛などの卑金属元素及びその酸化物などを担持した触媒が提案されている。又上述した金属担持法による触媒とは別に沈殿法による調製法があり、この方法で調製される触媒の代表例としては、亜鉛、クロム、さらには銅を含有してなるメタノールの改質触媒がある。

## 〔発明が解決しようとする課題〕

従来、エンジン、ガスタービンなどの排ガスの燃焼を熱源として利用し、メタノール又は、メタノールと水の混合物を原料として分解又は水蒸気改質反応を行なわせる場合、排ガス温度は周知のごとく、200℃から700℃程度まで変化するため、幅広い温度範囲にわたって内燃機関に搭載できる程度の少量の触媒で改質でき、かつ例えば、上記の700℃程度の高温度下におかれていても、改質性能を劣化しない改質方法並びに安定した触媒が必要である。

従来のメタノールを改質する触媒としては、

先に述べた金属担持法や沈殿法によつて調製される触媒が提案されているが、これらの触媒は低温活性に乏しく、熱的劣化を起しやすいなど現在のところ多くの問題点を残している。

また反応器としては、シエルアンドチューブ型の熱交換器型式となつておりチューブ内に触媒を充填し、原料のメタノール蒸気又はメタノールと水の混合蒸気は触媒との接触反応により水素含有ガスに改質される。この改質反応は大きな吸熱反応であり、必要な反応熱はシエル側の熱媒から供給されるが、伝熱速度があまり大きくないため、触媒層内の温度が反応熱により低くなり、反応速度を大きくすることが難しいという問題がある。

〔課題を解決するための手段〕

そこで、本発明者らは反応熱の伝熱速度を大きくすることを目的として、メタノール改質反応器として触媒を担持させた伝熱管（反応管）を用いることにより、伝熱機能および触媒機能の双方を同時に合わせ持たせることを見出し、

また本発明でいうアルミニウム、銅を主成分とする合金とはアルミニウムを50 wt%以上、銅を30～50 wt%含有し、その他亜鉛、クロムを含有する合金である。また本発明でいうアルカリ水溶液とは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムのいずれかを1%以上、40%以下含有する水溶液である。

先ず望まれる組成の合金を坩堝中で溶融し、その融点より20～50℃望ましくは30～40℃上の温度に保持する。これに例えばステンレス金網を浸漬し引き上げると、合金は金網の網目に担持され、冷却固化の後には板状となる。予め金網を望まれる形に加工しておけばその形に製作し得る。又、例えば、反応器（伝熱管）に、望まれる形に加工されたステンレス金網を予め装着し、これを溶融した合金に浸漬すれば、同様にして器壁と一体化した合金を得る。

上述のようにして形成された合金を、前記のアルカリ水溶液に浸漬して合金表面からアルミニウムを溶出させることによつて、本発明のメ

本発明に到達した。

すなわち、本発明は溶融したアルミニウム、銅を主成分とする合金に、この合金よりも高い融点を有する金属よりなる反応管を浸漬することにより該反応管に前記合金を担持させた後、これをアルカリ水溶液に浸漬して担持合金の表面からアルミニウムを溶出することを特徴とするメタノール改質触媒化反応管の製造方法である。

上述したように、本発明は反応管（伝熱管）を溶融したアルミニウム、銅を主成分とする合金に浸漬することにより、反応管の内壁あるいは外壁に前記合金を担持させて、次にこれをアルカリ水溶液に浸漬して、表面からアルミニウムを溶出することによつてメタノール改質触媒化反応管を製造する方法である。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明でいう水素含有ガスとは、水素を50%以上、一酸化炭素を35%以下、二酸化炭素を25%以下含有するガスである。

メタノール改質触媒化反応管が製造される。本発明の反応管の触媒は、いわゆるラネー型触媒であり、アルミニウムを溶出させる程度については、反応管（伝熱管）壁と触媒界面に関し、剥離せず、かつ触媒成分である金属の高温使用時におけるシンタリングを防ぐ程度にすべきである。

本発明のメタノール改質方法における好ましい反応条件は、次の通りである。

反応温度：200～700℃、特に好ましくは300～600℃

反応圧力：0～30 kg/cm<sup>2</sup>G、特に好ましくは0～15 kg/cm<sup>2</sup>G

メタノール1モルに対する水の供給モル比：10以下、特に好ましくは3以下

以下、実施例により、本発明を具体的に説明する。

〔実施例1〕

銅38.5 wt%、クロム3.2 wt%、残部アルミ

第 1 表

触媒 外表面積	20 [cm <sup>2</sup> ]		
反応圧力	5 [kg/cm <sup>2</sup> O]		
反応温度	300~500 [℃]		
反応器 供給原料	触媒1	メタノール 10 cc/h	
	触媒2	メタノール 10 cc/h 水 10 cc/h	

第 2 表

触 媒		1		2	
反 応 温 度 [℃]		400	500	300	400
メタノール転化率 [%]		89	96	87	98
改質 <sup>①</sup> ガス 組成 [mol%]	H <sub>2</sub>	66	64	74	73
	CO	32	31	2	5
	CH <sub>4</sub>	1	3	0.5	1
	CO <sub>2</sub>	1	2	23.5	21

① 改質ガス組成はH<sub>2</sub>O、CH<sub>3</sub>OHを除外した組成である。

ニウムとなるように所定量の各金属を坩堝中で1200~1250℃で熔融し、30分間この温度で保持した後、これを900℃に冷却した。折り曲げた30メッシュ ステンレス金網を熔融している触媒合金中に浸漬し、30秒以内に引上げ放冷した。このようにして製造したものを、30 wt%の苛性ソーダ溶液に100℃で3分間浸漬し、表面付近のアルミニウムを溶出し、水洗の後乾燥させ、触媒1を調製した。

#### [ 実施例 2 ]

銅30 wt%、亜鉛20 wt%、残部アルミニウムとなるように所定量の各金属を実施例1と同様にして、触媒2を調製した。

この触媒1、2を第1表に示す条件で、触媒活性評価を行った。その結果を第2表に示す。第2表から明らかなように、水素と一酸化炭素がほぼ理論量得られ、選択性がよいことがわかった。

#### [ 発明の効果 ]

以上の実施例から明らかなように、本発明の熔融したAl、Cuを主成分とする合金に、この合金よりも高い融点を有する金属の薄板又は、多孔板又は金網などの基材を浸漬することにより該基材に前記合金を担持させて、次にこれをアルカリ水溶液に浸漬して、表面からAlを溶出して得たメタノール改質触媒化反応管を用いることにより、メタノール改質反応においてメタノール又はメタノールと水の混合物から合目的に水素を含有するガスが製造されることがわかった。

代理人 内 田 明  
代理人 萩 原 亮 一  
代理人 安 西 篤 夫